

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-050585

(43)Date of publication of application : 15.02.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/205
H01L 33/00

(21)Application number : 2000-240384

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 03.08.2000

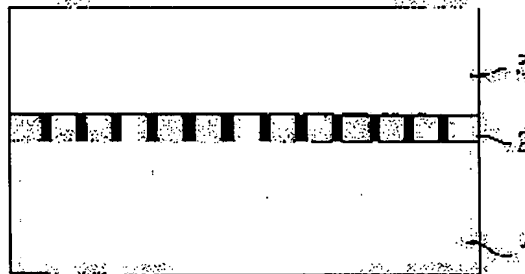
(72)Inventor : SHIBATA MASATOMO

(54) METHOD FOR GROWING CRYSTAL OF SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the crystal growing method of a semiconductor, which can obtain a semiconductor having a low defective rate using a simple method.

SOLUTION: The semiconductor having the low defective rate is obtained by a simple method for forming an aluminum layer on a single-crystal substrate 1 and growing a group III nitride crystal layer 3 on a porous alumina layer 2 obtained by anode-oxidizing the surface of the aluminum layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-50585

(P 2 0 0 2 - 5 0 5 8 5 A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

H01L 21/205
33/00

H01L 21/205
33/00

5F041
C 5F045

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願2000-240384 (P 2000-240384)

(22) 出願日 平成12年8月3日 (2000.8.3)

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 柴田 真佐知

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線

株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(74) 代理人 100068021

弁理士 絹谷 信雄

Fターム(参考) 5F041 AA40 CA33 CA40 CA46 CA65
CA73 CA77

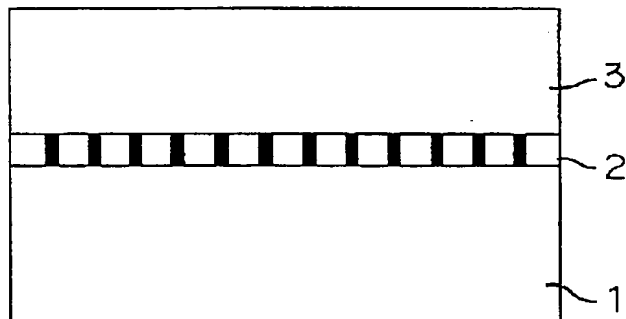
5F045 AA04 AB14 AF09 AF12 BB12
CA11 CA12 DA53 DB02 HA01
HA06 HA11

(54) 【発明の名称】 半導体の結晶成長方法

(57) 【要約】

【課題】 簡単な方法で低欠陥の半導体を得られる半導体の結晶成長方法を提供する。

【解決手段】 単結晶基板1上にアルミニウム層を形成し、そのアルミニウム層の表面を陽極酸化して得られる多孔質アルミナ層2上にIII族窒化物結晶層3を成長させるという簡単な方法により、低欠陥の半導体を得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にアルミニウム層を形成し、そのアルミニウム層の表面を陽極酸化して得られる多孔質アルミナ層上に、上記基板と異なる材料からなる半導体の単結晶を成長させることを特徴とする半導体の結晶成長方法。

【請求項2】 上記基板として六方晶系または立方晶系を有する単結晶基板を用いる請求項1に記載の半導体の結晶成長方法。

【請求項3】 上記多孔質アルミナ層の表面が、六方晶系のC面に略配向するようにする請求項1に記載の半導体の結晶成長方法。

【請求項4】 上記多孔質アルミナ層の表面が、 $1\mu\text{m}$ 以下の周期構造を有するようにする請求項1に記載の半導体の結晶成長方法。

【請求項5】 上記多孔質アルミナ層の孔の深さを $0.1\mu\text{m}$ 以上とする請求項1に記載の半導体の結晶成長方法。

【請求項6】 アルミニウムの表面を陽極酸化して得られる多孔質アルミナを基板とし、この多孔質アルミナ基板に 660°C 以上の温度で熱処理を施した後、半導体の単結晶を成長させる請求項1に記載の半導体の結晶成長方法。

【請求項7】 上記成長させる半導体として、III族元素の窒化物を用いる請求項1に記載の半導体の結晶成長方法。

【請求項8】 上記基板として、シリコンを用いる請求項1に記載の半導体の結晶成長方法。

【請求項9】 上記多孔質アルミナ層の表面に点状またはストライプ状の窓を有するマスクを設け、そのマスクの上に化合物半導体単結晶を成長させる請求項1に記載の半導体の結晶成長方法。

【請求項10】 単結晶基板上にアルミニウム層を形成し、そのアルミニウム層の表面を陽極酸化して得られる多孔質アルミナを基板として、この多孔質アルミナ層上に、半導体単結晶を成長させた後、多孔質部分から成長した半導体結晶だけ剥離することを特徴とする半導体の結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の結晶成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウムガリウム(InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム(GaAlN)等のGaN系化合物半導体は、青色発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LED)の材料として脚光を浴びている。さらにGaN系化合物半導体は、光素子以外にも耐熱性や耐環境性がよいため、この特徴を活かした電子デバイス用素子の開発も行われ

ている。

【0003】 GaN系化合物半導体は、バルク結晶成長が難しく、実用に耐えるGaNの基板は未だ得られていない。現在広く実用化されているGaN成長用の基板はサファイアであり、単結晶サファイア基板の上に有機金属気相成長法(MOVPE法)等でGaNをエピタキシャル成長させる方法が一般的である。

【0004】 サファイア基板は、GaNと格子定数が異なるため、サファイア基板上に直接GaNを成長させたのでは単結晶膜を成長させることができない。このため、サファイア基板上に一旦低温でAlNやGaNのバッファ層を成長させ、このバッファ層で格子の歪みを緩和させてからそのバッファ層の上にGaNを成長させる方法が開示されている(特開昭63-188983号公報参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上述した低温成長AlN層をバッファ層として用いたGaNの成長でも、基板と結晶の格子とのずれが生じてしまい、無数の欠陥を有する。この欠陥は、GaN系LEDを製造する上で障害となる。

【0006】 この問題を解決すべく、ELO(Appl. Phys. Lett. 71(18)2638(1997))、FIELO(Jpn. J. Appl. Phys. 38, L184(1999))、ベンデオエピタキシー(MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3. 38(1999))等の成長技術が報告されているが、これらの成長技術は、一旦成長GaNエピタキシャル層を炉外に取り出し、表面に加工を施した後、再度炉内に戻してGaN成長を行わなければならないという点で非常に手間がかかる。また、必ずしも十分に欠陥密度を低減できるわけではない。さらに、サファイアとGaNとの熱膨張係数差に起因して基板が反るという問題があった。

【0007】 そこで、本発明の目的は、上記課題を解決し、簡単な方法で低欠陥の半導体を得られる半導体の結晶成長方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明の半導体の結晶成長方法は、基板上にアルミニウム層を形成し、そのアルミニウム層の表面を陽極酸化して得られる多孔質アルミナ層上に、基板と異なる材料からなる半導体の単結晶を成長させるものである。

【0009】 上記構成に加え本発明の半導体の結晶成長方法は、基板として六方晶系または立方晶系を有する単結晶基板を用いてもよい。

【0010】 上記構成に加え本発明の半導体の結晶成長方法は、多孔質アルミナ層の表面が、六方晶系のC面に略配向するのが好ましい。

【0011】 上記構成に加え本発明の半導体の結晶成長

方法は、多孔質アルミナ層の表面が、 $1\mu\text{m}$ 以下の周期構造を有するようにするのが好ましい。

【0012】上記構成に加え本発明の半導体の結晶成長方法は、多孔質アルミナ層の孔の深さを $0.1\mu\text{m}$ 以上とするのが好ましい。

【0013】上記構成に加え本発明の半導体の結晶成長方法は、アルミニウムの表面を陽極酸化して得られる多孔質アルミナを基板とし、この多孔質アルミナ基板に 660°C 以上の温度で熱処理を施した後、半導体の単結晶を成長させてもよい。

【0014】上記構成に加え本発明の半導体の結晶成長方法は、成長させる半導体として、III族元素の窒化物を用いてもよい。

【0015】上記構成に加え本発明の半導体の結晶成長方法は、基板として、シリコンを用いてもよい。

【0016】上記構成に加え本発明の半導体の結晶成長方法は、多孔質アルミナ層の表面に点状またはストライプ状の窓を有するマスクを設け、そのマスクの上に化合物半導体単結晶を成長させてもよい。

【0017】また、本発明の半導体の結晶成長方法は、単結晶基板上にアルミニウム層を形成し、そのアルミニウム層の表面を陽極酸化して得られる多孔質アルミナを基板として、この多孔質アルミナ基板上に、半導体単結晶を成長させた後、多孔質部分から成長した半導体結晶だけ剥離するものである。

【0018】本発明によれば、単結晶基板上にアルミニウム層を形成し、そのアルミニウム層の表面を陽極酸化して得られる多孔質アルミナ層上にIII族窒化物結晶を成長させるという簡単な方法により低欠陥の半導体得られる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を添付図面に基づいて詳述する。

【0020】図1は本発明の半導体の結晶成長方法を適用したGaNエピタキシャル基板の一実施の形態を示す断面模式図である。

【0021】このGaNエピタキシャル基板は、単結晶基板1上に多孔質アルミナ層2及びIII族窒化物単結晶層3が順次形成されたものである。

【0022】ここで、III族窒化物結晶をエピタキシャル成長させるには、下地となる基板と結晶系とが同じで格子定数差が無く（少なく）、かつ熱膨張係数が近い必要がある。

【0023】しかし、現在実用に耐えるIII族窒化物単結晶基板は無く、サファイア基板が用いられているのが現状である。

【0024】サファイア基板は、III族窒化物結晶と同じ六方晶系（厳密には六方晶系ではないが、近似できる。）であるが、格子定数、熱膨張係数とも、III族窒化物結晶とはかなり異なっている。このため、サファイ

ア上に成長したGaNは、欠陥密度が高く、かつ基板が反るという問題がある。

【0025】一方、従来技術で述べたELOやベンデオエピタキシー等の方法は、基板表面にマスクを設け、結晶の核発生密度を限定し、下地からの欠陥の伝播を防止することにより、エピタキシャル層中の欠陥密度低減を図っている。

【0026】本発明に係る多孔質アルミナは、これまでに述べた必要条件を満たすものとして発明者らがはじめて見出したものである。

【0027】すなわち、陽極酸化で得られる多孔質アルミナは、六方晶系をとり、自発的にC軸配向する。例えば、Applied Physics LettersのVol. 76, No. 1, p. 49に多孔質アルミナの配向について報告がなされている。このため、多結晶の金属アルミニウム基板又は基板上の多結晶の金属アルミニウム膜に陽極酸化を施すだけで簡単にC軸配向した多孔質アルミナが得られる。

【0028】次に、格子定数差の問題については、多孔質アルミナもサファイアもほとんど変わらない。但し、表面が多孔質であるということは、孔の上には結晶の核発生が起こらないため、結果的にELOやベンデオエピタキシーを行っているのと同じことになり、欠陥の発生を大幅に抑えることができる。しかも、従来のELOやベンデオエピタキシーとは異なり、一旦GaN膜を成長させてからその表面に加工を施すというプロセスが不用で、簡単に低欠陥結晶を得ることができる。さらに、熱膨張係数差の問題については、基板表面が多孔質であることから、熱膨張係数差に起因する歪みが多孔質部分で吸収され、基板が反るということがない。

【0029】現在、GaNの単結晶基板を作製する方法として、基板上にGaNを厚く成長させ、後で基板だけを剥がすという方法が研究されている。しかし、基板にサファイア等を用いた場合、簡単に基板を取り除く方法がないという問題がある。例えばJpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) p. L217にはレーザパルスを使って基板を剥がす技術が報告されている。また、サファイア以外の基板を用いた場合でも基板だけをエッチングで溶かす等の作業が必要になるが、ここで、本発明に係る結晶成長方法を用いれば、多孔質層の領域は機械的な結合が弱くなっているため、従来よりもより簡単にGaN層だけを剥がすことができる。

【0030】

【実施例】（実施例1）直径 100mm 、厚さ $300\mu\text{m}$ のシリコン基板上に、金属アルミニウム層を $1\mu\text{m}$ スパッタで形成し、その金属アルミニウム層の表面を、3%硝酸水溶液中で、電界電圧 12V の陽極酸化処理を行った。その結果、金属アルミニウムが酸化され、多孔質アルミナ層が形成された。多孔質層を形成した基板をM

OCVD炉に入れ、常圧、1100℃の水素雰囲気で10分間熱処理を施した後、600℃でGaNバッファ層を25nm、1100℃でGaN層を2μm成長させた。得られたGaNは、平坦な鏡面を呈していた。このGaN層の表面を原子間力顕微鏡(AFM)で観察し、表面に現れるピットの密度を計数したところ、 3×10^5 個 cm^{-2} であった。従来法でサファイア基板上に成長したGaNの表面には $10^5 \sim 10^6$ 個 cm^{-2} のピットが観察されることから、欠陥密度が非常に小さいGaNエピタキシャル層が得られる。成長したGaN層のX線回折法によるロッキングカーブの半値幅は220secであった。

【0031】前述した従来法で得られたエピタキシャル基板では、通常300sec程度の値が得られているので、この値と比較して、十分に結晶性の高いエピタキシャル層が得られる。また、基板の中央と周縁部との高さの差を測り、反りの評価を行ったところ、2μmであった。

【0032】これに対して前述した従来の技術で得られたエピタキシャル基板では通常50μmもの反りが観察されるので、本発明に係るエピタキシャル基板の反りは格段に少ないと言える。

【0033】(実施例2) 実施例1と同様に表面に多孔質アルミナ層を形成したシリコン基板を準備し、そのシリコン基板の上にMOCVD法でGaNエピタキシャル成長を行った。ここで、実施例1との違いは、低温成長GaNバッファ層を成長させず、多孔質アルミナ上に直接高温でGaNを成長させた点である。従来のサファイア基板法のGaNエピタキシャル成長では、低温バッファ層を挿入しないと、単結晶GaNは得られないが、本発明に係る半導体の結晶成長方法では、低温バッファ層がなくても、GaNの単結晶エピタキシャル基板が得られた。得られたGaNの欠陥密度は、バッファ層を挿入した場合と大差なく、 4×10^5 個 cm^{-2} であった。また、基板の反りも2μmであり格段に少なかった。

【0034】(実施例3) 直径100mm、厚さ300μmのシリコン基板上に、金属アルミニウムを2μm蒸着し、得られたアルミニウム層の表面を、8%硫酸水溶液で電界電圧10Vの陽極酸化処理を行った。その結果、アルミニウムが酸化され、多孔質アルミナ層が形成された。この多孔質基板上にSiO₂膜をプラズマCVD法で400nm積層し、さらにフォトリソグラフィによりSiO₂膜に直径1μm、ピッチ5μmの窓を開けた。マスクをかけた基板をMOCVD炉に入れ、常圧、600℃でGaNバッファ層を20nm、1050℃でGaN層を2μm成長させた。得られたGaNは、平坦な鏡面を呈していた。この表面を原子間力顕微鏡(AFM)で観察し、表面に現れるピットの密度を計数したところ、 2×10^5 個 cm^{-2} であった。

【0035】(実施例4) 直径100mm、厚さ300

μmのシリコン基板上に、蒸着により厚さ5μmのアルミニウム層を形成し、そのアルミニウム層の表面を5%硫酸水溶液中で、電界電圧20Vの陽極酸化処理を行った。その結果、アルミニウムが酸化され、多孔質アルミナ層が形成された。多孔質層を形成した基板をHVPE炉に入れ、減圧、水素雰囲気1100℃で10分間、熱処理を施した後、1100℃でGaN層を200μm成長させた。得られたGaNは、平坦な鏡面を呈していた。この基板に、室温~600℃の急熱、急冷サイクルを10回施したところ、Si基板とGaNとの熱膨張差により、多孔質層に歪が加わり、自然に基板とエピタキシャル層とが剥離した。剥離して得られたGaN層には多孔質アルミナの一部分が付着していたが、クラックの発生は観察されなかった。付着していたアルミナは、GaNを研磨することで容易に除去することができた。このようにしてGaNの自立基板が得られた。GaN基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面に現れるピットの密度を計数したところ、 8×10^5 個 cm^{-2} であった。また、GaN基板の反りは、前述の測定法で5μm以下に収まっていた。

【0036】(最適条件についての根拠) 陽極酸化の条件は、基板の抵抗率や表面積、エッチング液の組成、量、電界電圧等によって大きく左右されるので、一義的に決めることはできない。エッチング液と電界電圧とを選択することで規則性の高い微小構造が得られる条件が存在する(NATURE Vol. 337 P147 (1989)等参照)。エッチング液には、硫酸、リン酸、シュウ酸等が知られている。

【0037】多孔質アルミナの表面が、六方晶系のC面に略配向していることは、その多孔質アルミナの上に成長する窒化物結晶の成長方位を揃える上で必要なことである。

【0038】多孔質アルミナの表面が1μm以下の規則的な周期を有する構造であることは、その多孔質アルミナの上に成長する窒化物結晶の核発生密度のばらつきを抑え、均一な膜成長を行わせる上で必要なことである。孔の周期性が1μmを超えると、成長時に発生した核と核とが多孔質アルミナ上で結合しない領域が生じ、エピタキシャル層中に新たな欠陥が導入されたり、孔が開くという問題が生じてしまう。

【0039】多孔質アルミナの孔の深さが0.1μm以上であることは、孔がGaNで埋まってしまうようにするために必要なことである。孔の深さが0.1μmよりも浅いと、GaN成長時に孔が埋まり、そこから方位の異なるGaNが成長して単結晶GaNが得られない。

【0040】多孔質アルミナを基板に660℃以上の温度で熱処理を施すのは、表面の配向性を高めるための処理である。

【0041】ここで、660℃の温度は金属アルミニウ

ムの融点であり、これ以上の温度で熱処理を施すことによって、未酸化のアルミニウムが動きやすくなる。

【0042】なお、本実施例では単結晶基板上にアルミニウム層を形成した場合で説明したが、本発明はこれに限定されず、多結晶基板やアモルファス基板にアルミニウム層を形成し、陽極酸化を施して配向性を有する多孔質層を形成してもよい。また、金属アルミニウム基板の表面に陽極酸化を施して配向性を有する多孔質層を形成してもよい。しかし、これらの膜は、配向性が得られる陽極酸化の条件が狭く、また、得られた多孔質膜の配向度 10

度も低い。

【0043】本発明は、III 族窒化物結晶基板の作製に用いることができる。結晶基板は、内部に多孔質アルミナ層を残したままでも、表面のIII 族窒化物結晶層だけを取り外して使用してもよい。また、基板となる窒化物層を成長させた後、連続してデバイス機能を有するエピタキシャル層を成長させてもよい。

【0044】以上において本発明によれば、簡単な方法

で、安価に、低欠陥な III 族窒化物結晶を製造することができる。本発明により得られたIII 族窒化物結晶は、低欠陥だけでなく、内部に残留する歪も少ない。また、従来のようにエピタキシャル成長後の基板が反ってしまうこともない。

【0045】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、次のような優れた効果を発揮する。

【0046】簡単な方法で低欠陥の半導体が得られる半導体の結晶成長方法の提供を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体の結晶成長方法を適用した GaN エピタキシャル基板の一実施の形態を示す断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 単結晶基板
- 2 多孔質アルミナ層
- 3 III 族窒化物単結晶層

【図1】

